ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND ETHYLENE TRIMERIZATION METHOD USING THE SAME

Publication number: JP2002233765
Publication date: 2002-08-20

Inventor: YOSHIDA OSAMU; YAMAMOTO TOSHIHIDE; OKADA

HISANORI; MURAKITA YOSHIYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- International: B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00;

C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7); C07B61/00; B01J31/22; C07C2/32; C07C11/107

B01331/22; C0/C2/32; C0/C11/10

- European:

Application number: JP20010285189 20010919

Priority number(s): JP20010285189 20010919; JP20000302870 20000929;

JP20000374702 20001205

Report a data error here

Abstract of JP2002233765

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently and highly selectively produce 1-hexene from ethylene. SOLBLEM TO BE solvene from ethylene trimerization catalysic comprises a chromium complex of the formula (1); ACFBn (in the formula, (n)) denotes an integer of 1-3; Ad enotes a neutral multidentate ligand having a tripodal structure; Cr1s chromium; and B denotes one or more substances selected from the group consisting of hydrogen atom, a halogen atom, a straight or branched chain alkly group) and coordinated with the neutral multidentate ligand having the tripodal structure, and an alkylaluminoxane. Alternatively, the catalyst further comprises an alkyl-containing compound. Ethylene trimerization is carried out using the catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本1996许(JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-233765 (P2002-233765A)

(43)公開日 平成14年8月20日(2002.8.20)

(51) Int.Cl.7	識別配号	F I	テーマコート*(参考)
B O 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4G069
C 0 7 C 2/32		C 0 7 C 2/32	4H006
11/107		11/107	4H039
// CO7B 61/00	800	C 0 7 B 61/00	300

	審查請求	未請求 請求項の数9 OL (全 10 頁)
特暦2001-285189(P2001-285189)	(71)出題人	000003300
		東ソー株式会社
平成13年9月19日(2001.9.19)		山口県新南陽市開成町4560番地
	(72)発明者	吉田 統
特願2000-302870 (P2000-302870)		三重県桑名市新西方5-304
平成12年9月29日(2000.9.29)	(72)発明者	山本 敏秀
日本 (JP)		三重県四日市市別名3 「目5-1
特順2000-374702 (P2000-374702)	(72)発明者	岡田 久則
平成12年12月 5 日 (2000. 12.5)	1	三重県四日市市・地域町366-1
日本 (JP)	(72) 発明者	村北 栄之
		三重県四日市市別名3 『目4-1
		最終頁に続く
	平成13年9月18日(2001.9.19) 特額2000-30:2870(P2000-302870) 平成12年9月23日(2000.9.23) 日本(JP) 特額200-374702(P2000-374702) 平成12年12月5日(2000.12.5)	特職2001-285189(P2001-285189) (71)出職人 平成13年9月19日(2001.9.19) (72)発明者 特職2000-302870(P2000-302870) 平成12年9月29日(2000.9.29) (72)発明者 日本(JP) 特職2000-374702(P2000-374702) (72)発明者 平成12年12月5日(2000.12.5) (72)発明者

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法

(57)【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】

ACrB,

(1) (式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有 する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは 水素原子、ハロゲン原子、および直絡もしくは分岐状の アルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。) で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位 したクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当 該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含 有化合物からなる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記—般式(1) ACrB。 (1)

(式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および炭素数1~10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1

小系原干、ハロケン原干、おより疾を敵 1~10の種類 もしくは分咳状のアルキル基からなる群より選ばれる 1 軽以上を表す。)で示される三颗型構造を有する中性の 多球配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキ サンからなるエチレンの三量化散媒。

【請求項2】下記一般式(1) ACrB。 (1)

(式中、 141 ~ 3 の整数である。 Aは三脚型構造を有 する中性の多瞳配位子であり、C r はフレム原干。 Bは 水薬原子、ハロゲン原子、 Bはび炭素数 1~1 0 の直鎖 もしくは分検核のアルキル基からなる群より選ばれる 1 種以性を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の 変更配位子が配位したフルム着体とアルキルアルミノキ サンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化

【請求項3】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、 下記一般式(2)

[421]

(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0~6の整数で ある。Diはそれぞれ独立して置換速を有していてもよ い2幅の炭化水平塞。Liはそれぞれ独立して周期戻 4族、15族、16族または17族に減を含有する置換 基を表す。また。Giは炭素または9イ果、Riは大米原 子、炭素数1~10のアルマル基または炭素数6~10 のアリール基を表す。)または下配一般式(3) [化21

$$\left(R^{2}\right)_{u}G^{2}\left(L^{2}\right)_{b}L^{2}$$

$$D^{2}_{b}L^{2}$$

$$D^{2}_{c}L^{2}$$

(式中、a, b, cはそれを升級立して0~6の整数であり、以は0または1の整数である。D はそれぞれ級 して 置換差を有していてもよい2価の效化水素法 し はそれぞれ域立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する関係を表す。また。G は2 登潔所すまたは20 展子 を 3 は一般であることを特徴とする高泉県 引または2 に記載のエチレンの二異化粧

【請求項4】三脚型構造を有する中性の多處配位子が f a c i a l に配位したクロム資体を用いることを特徴とする請求項1-3 に記載のエチレンの三量化映媒、 【請求項5】アルキルアルミノキサンが、下式 (4) および/よたは (5) 【化3】

$$\begin{bmatrix} R^3 \\ AI - O \end{pmatrix}_q$$
 (4)

[化4]

$$\begin{array}{c}
R^{3} \\
AI - AI - O \\
R^{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{3} \\
R^{3}
\end{array}$$
(5)

(ここで、R³は互いに同じでも異なっていてもよく、 水素原子、または炭素数1~20の炭化水素基であり、 マペ2~60の整数である。)で表される請求項1~4 に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】アルキル基含有化合物が、下記一般式 (6)

R, MX, (6)

(式中、pは0(式中、pは0(式中、pは0(スます。)
で、しかもp+qは1~3である。Mは1)チウム、マグネシウム、野漁、ボロシまたはアルミラムを多し、 は炭素数1~10のアルキル茶からなる群より選ばれる 1種以上を表し、又は大栗原子、炭素数1~10のアル コキンド基、炭素数6~10のアリール基おはアロシー リ原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする指求項2~5に記載のエチレンの三種仕が様。

【請求項7】請求項1~6のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを 特徴とするエチレンの三量化方法。

(会性, は1-3の整数である。 Aは三脚型構造を有 する中性の多陸配位子であり、C rは2つ以展子、Bは 水業原子、ハロゲン原子、Bはび炭業数1~10の自鎖 もしくは分較状のアルキル基からなる群より選ばれる1 種にと表す。) で示される三脚型構造を有する中性の 多距配位子が配位になりれる様とアルキルアル・ナ サンを接触させてなるエチレンの三量化触媒を用いて、 エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量 化お法

【請求項9】エチレンの存在下に、下記一般式(1) A CrB_n (1)

(式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有

する中作の多種配付子であり、C・rはグロム原子、Bは 水素原子、ハログン原子、および直鎖もしくは分散状の アルネル基からなる群より選忙れる1種以上を表す。 で示される三脚壁機会有する中性の多岸配位子が配位 たクロム網体とアルキルアルとメキャンとアルチェ 含有化合物を接触させてなるエチレンの三量化機関を用 いて、エチレンを三量化することを特徴とするエチレン の二量化形法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の係する技術分野 1 条項制は、エチレンの三量化 能線およびこの競技を用いてユアレンの三量化化方法に関 する。さらに詳レくは、線状底密度ホリエチレン(L.L DPE)の原料コモノーとして右間を1 ーへキモンを エチレンから効率よく、かつ高速的に実施するエチレ ンの二単化性域、およびその触媒を用いたエチレンの三 個化方法に関する

[0002]

「従来の技術」エチレンを二量化して1 ー へキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いること は公知である。例えば、特別間6 2 ー 265237号公 保にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキンドおよびドナー配位于からなる触媒系が明示されている。特別〒6 - 239920号公報には、クロム化合物、とロール合有化合物、金属アルキル化合物およびアメデトが今なる触媒系が、また特別署の - 5973号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物および酸デスドまたはイミド化合物からなる触媒系がままれている。

[0003]また、特別平6-298673号公報には、クロミウム風の多態化の子であるホスフィン、
ルクミウム風の多態化の子であるホスフィン、
アンシンおよび/またはスチビンとの配位資体とアルミノキ
アンウムなる機能が開発されている。さらは、特別平10-7712号を解した。
アロスの塩素網体やアルキル指体とアルミニウム化合物
からなる機能が、特別平10-231317号を頼む
は、環状ポリアミンまたはとドロトリス(ビラソリル)
ボレートが配位したクロム網体とアルキルアルミニウム
化合物からなる機能が開発されている。

[0004]

「現明が解決しようとする副国」しかし、特制限62年 266237号(株)に起め方法では、1一へキセンと 同時にポリエチレンが多く割せする欠点があった。特開 ギ6-239920号金税に記載の方法は、ポリエチレンの副生が少なく、この点ではかつ改書しているし しかし、触媒の構成成分であるじロールを有化合軸は、空 気がして極めて不安定な物質であるため着色して劣化 しやすい。従って、取り扱いが難しいばかりか、及起軟 で後には着色成分を除去するための処理なたは新たな数 夏を必要とするが、工事的交換としては十分なもので はなかった。また、特別平8-59732号公報に記載 の方法では、機の構成泉分である版下さドまたは ド化合物の化合物群の中で活性を得るには、ある特定の イミド低合物 (即ちマレイミド) を用いる必要がある。 マレイミドは海豚が近い、水の機能関が損難である。 マレイミドは海豚が近い、水の機能関が損難である。 入手が難しいばかりか高値であり、総済性の面において、 制間がある。

[0005]一方、特勝平6-298673号公報に記載の方法では、実験データの再現性が乏しい。また、特 簡甲10-7712号公林に記載の方法は、鉄螺活性が低いという問題がある。さらに、特勝平10-231317号分類に記載の方法は、ボリエチレンの生成が多い ばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点がある。

【0006】未売明は上屋の課題に鑑えてさされたものであり、その目的はLLDPEの原料コモノマーとして 有用な1一ペキセンをエチレンから効率はく、かつ高選 税的に認益し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量 化酸は、およびこの機様を用いたエチレンの三量化方法 を機関することである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本売明告らは、上記の課題を解決するため拠意検討を行った結果、特定の多建配 使子が確促したクロ人錯体とアルキルアルミノキサンとア ルキル造告有化告物からなるエチレンの三星化競組と、 変定で成り機が容易であり、わめこれを用した。 が活性でエチレンの三量化反応進行し、高速派的に1 ーペキセンが生成することを見い出し、本売明を完成す るに至った。

[0008] 町か木発明は、三脚型構造を有する中性の 多様配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキ サン、あるいは当然クロム器体とアルキルアルミノキサ ンとアルキル基会有化合物からなるエキレンの三量化触 繋およびそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。 [0009]

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳し く説明する。

【0010】本発明においては、エチレンの三量化験媒 を構成する一成分として、下記一般式(1) ACrB。 (1)

(式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有 する中性の多極配位子であり、Critシアル原子、Bit 水素原子、ハロゲン原子、Bit 以使未敷し、10の もしくは分検状のアルキル基からなる野より選ばれる1 種に上参す。」で示される三脚型開始を有する中性の 多種配位子が配位たてかしる機が明いられる。

【0011】ここで、クロム錯体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)

【0012】

(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0~6の整数である。Dはそれぞれ独立して置接差を有していてもよい2幅の対化水準基、Dはそれぞれ独立して周期表 4族、15族、16族または17族元素を含有する置模基を表す。また、Gは武業または17年。Rは水薬原子、炭素数 (一10のアルキル基なはは素数6~10のアリール基を表す。)または下記一般式(3) [0013]

$$\left(R^2 \xrightarrow{L} G^2 \xrightarrow{D^2_{\overline{a}} - - L^2} L^2 \right)$$

$$D^2_{\overline{b}} - L^2 \qquad (3)$$

(式中、a, b, cはそれを小放立して0~6の整数であり、山は0または1の整数である。D*はそれぞれ娘立して面換整を有していてもよい2面の炭化大業素。L*は4それぞれ娘立して周期数14版、15版、16版は12版元素を含有する面換基を表す。また。G*は登業原子または12版子展では12分厘子。R*は砂葉原子またはイオウ原子を表す。)で売される三座配位子が針液なものとして挙げられる。

【0014】上記一般式(2)および(3)において、 DIおよびDiをしては特に限定されるものではないが、 例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレ ン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メトル基、エトル基 等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコ キシ基類等が挙げられる。

【00151一限式(2)および(3) において、L1 およびして示される周期表14族、15族、16族法 たは17族元素を含する意機数は特に限定されるものではないが、例えば、メトモシ基、エトモシ基、フェイキシ 基、2、6ージメチルフェノキシ基等のアリールオキシ 基項、メチルチオ基、エケルチオ基、フェニルチオ基、 トリルチオ基等のアリールチオ基類、フェニルチオ基、 トリルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ 基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミ 本、ジエチルアミノ基質、ジステルアミノ 本、ジアテルアミノ基類、メチルアミノ 本、ジアテルアミノ基数が、メチルアミノ ルアリールアミノ基類、メチルア、ニル基等のアルキ ルアリールアミノ基類、メチチルホスフェノ基型、ジェケ ルネスフィノ基型、ジャナ ニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリー ルホスフィノ基類、メチルフェニルホスフィノ基等のア ルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0016】また、フリル基、ベンアフリル基、チェニル基、ベンドチェニル基、ビラゾリル番、トリアドリル 基、テトラブリル番、ビリジル基、イミグブリル番、ベ ンバイミグブリル番、イングブリル基、モノリル基、イ サキノリル基、オキサブリル基、テナアール基等の開 表14族、15族、16族または17族元素を含有する 複素理整筋が挙行られる。これらの機業理基期の環上の 超機差しては、例えば、メチル塞、エチル塞、アナル ル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙行られま、アチル基、オクチル基、フェニル基等が挙行られる。

【0017】一般式(2)におけるR!は特に限定され るものではないが、例えば、水素原子、メチル基、エチ ル基、プロビル基、ブチル基、ベンジル基、ヒドロキシ メチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロプ ロビル基等の炭素数1~10のアルキル基類、またはフ ェニル基、ローメチルフェニル基、ロークロロフェニル 基等の炭素数6~10のアリール基類が挙げられる。 【0018】上記一般式(2)および(3)で示される 三脚型標準を有する中性の三座配位子は特に開定される ものではないが、例えば、周期表14歳、15歳、16 族または17族元素を含有する置換基を持つ多座配位子 としては、トリス (メトキシメチル) メタン、1、1、 1ートリス (メトキシメチル) エタン 1.1.1ート リス (メトキシメチル) プロパン、1、1、1~トリス (メトキシメチル) ブタン、1、1、1-トリス (エト キシメチル) エタン、1、1、1 -- トリス (プロポキシ メチル) エタン、1、1、1-トリス (プトキシメチ ル) エタン、1、1、1-トリス(フェノキシメチル) エタン等の含酸素三座配位子類、1、1、1-トリス (メチルチオメチル) エタン、1、1、1-トリス (ブ チルチオメチル) エタン、1、1、1-トリス (フェニ ルチオメチル) エタン等の含イオウ三摩配位子類、1、 1.1ートリス (ジメチルアミノメチル) エタン.1. 1,1-トリス (ジフェニルアミノメチル) エタン等の 含資素三座配位子類、1、1、1-トリス(ジフェニル ホスフィノメチル) エタン、1、1、1-トリス (ジメ チルホスフィノメチル) エタン、1,1,1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタン等の含リン三麻配 位子類が挙げられる。

【0019】さらに、周期表14歳、15歳、16歳ま たは17歳元素を含有する複素販差を持つ多速配配子と しては、トリフルメタン、トリス(5ーメチルー フリル)メタン、トリス(5ーエチルー2ーフリル)メ タン、トリス(5ーブチルー2ーフリル)メタン、1、 1、1ートリフリルエタン、トリフリルデミン、トリフ リルホスフィン、トリフリルホスフィンオキシド等の含 極業主要配位子類、トリス(チェル)メタン等の含

オウ三座配位子類 トリ (1-ピラゾリル) メタン ト リス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、ト リス(3,5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタ ン、トリス(3,5ージフェニルー1ーピラゾリル)メ タン、1、1、1-トリス(3、5-ジメチル-1-ビ ラゾリル) エタン、1、1、1-トリス(3、5ージメ チルー1ーピラゾリル) プロパン、1、1、1ートリス (3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタン、トリス (2-ピリジル) メタン、トリス (6-メチルー2-ビ リジル) メタン、トリス (2ーピリジル) アミン、トリ ス(2-ピリジル)ホスフィン、トリス(2-ピリジ ル) ホスフィンオキシド トリス (2ーピリジル) ヒド ロキシメタン、トリス (1-イミダゾリル) メタン、ト リス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、ト リス(3,5-ジエチル-1-ピラゾリル)メタン、ト リス(3,4,5-トリメチルー1-ピラゾリル)メタ ン、トリス(3、5ージメチルー4ーnープチルー1ー ピラゾリル) メタン、トリス (3-フェニルー5-メチ ルー1-ピラゾリル) メタン、トリス (3~(4-トリ ル) -5-メチル-1-ピラゾリル) メタン、トリス (3-(4-アニシル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタン、トリス (3-(2-ピリジル) -5-メチ ルー1 ーピラゾリル) メタン、トリス (3-(3-ピリ ジル) -5-メチル-1-ピラゾリル) メタン、トリス (3-(4-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタン、トリス (3-フェニルー1-ピラゾリル) メタン、1-メチルートリス(3-フェニル-1-ピラ ゾリル) メタン、メチルートリス (3-エチルー1-ビ ラゾリル) メタン、メチルートリス (3-フェニルー1 ーピラゾリル) メタン、メチルートリス (3、5ージメ チルー1ーピラゾリル) メタン、トリス (3-(4-ト リル)-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3-(4-アニシル) -1-ピラゾリル) メタン、トリス (3-ア ロビルー1ーピラゾリル) メタン、トリス (3-エチル 1-ピラゾリル)メタン、トリス(3-メチル-1-ピラゾリル) メタン、トリス (3-t-ブチル-1-ピ ラゾリル)メタン等の含窒素三座配位子類が挙げられ

[0020]本等明において、上記一般求(1)のBで 用いられるハロゲン原子は特に限定されるものではない が、例えば、ファ素原子、鬼素原子、鬼素原子またはヨ ウ素原下等が等けられる。また、直頭もしては分娩状の アルキル基としては特に限定されるものではないが、例 えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル番、シ クロヘキシル基、ベンジル基またはフェニル基等が挙げ られる。

【0021】上記一般式 (1) で示されるクロム錯体の 具体的な例としては特に限定されるものではないが、例 えば、トリス (メトキシメチル) メタンクロムトリクロ ライド (【1】1)、トリス (メトキシメチル) メタンク

ロム (ベンジル) ジクロライド (III) . 1 . 1 . 1 ートリス (メトキシメチル) エタンクロムトリクロライ ド(III)、1、1、1-トリス(エトキシメチル) エタンクロムトリクロライド(III)、1、1、1-トリス (ブトキシメチル) エタンクロムトリクロライド (III) 1.1.1-トリス (フェノキシメチル) エタンクロムトリクロライド(III)、トリフリルメ タンクロムトリクロライド(III)、1,1,1-ト リス (メチルチオメチル) エタンクロムトリクロライド (I I I) . 1 . 1 . 1 - トリス (ジメチルアミノメチ ル) エタンクロムトリクロライド(111)、トリス (ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(11 I)、トリス(3、5-ジメチル-1-ピラゾリル)メ タンクロムトリクロライド(TTT). トリス(3.5) ージエチルー1ーピラゾリル) メタンクロムトリクロラ イド(III)、トリス(3,5-ジメチルー1-ピラ ゾリル) - メチル-メタンクロムトリクロライド (I I トリス(3-フェニルー5-メチルー1-ピラゾ リル) メタンクロムトリクロライド(111) トリス (3-(2-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド(III). トリス (3-(3-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル)メタンクロムトリクロライド(「 「 」) トリス (3-(4-ビリジル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド (I I I) 、トリス (3-フェニルー1-ピラゾリル) メタンクロムトリク ロライド(III)、トリス(3-(3-トリル)-5 ーメチルー1ーピラゾリル) メタンクロムトリクロライ ド(III)、トリス(3-(3-アニシル)-5-メ チルー1-ピラゾリル) メタンクロムトリクロライド (III)、トリス(3,5-ジメチルー1-ピラゾリ ル) メタンクロム (ヒドリド) ジクロライド (II I)、トリス(3.5-ジメチル-1-ピラゾリル)メ タンクロム (ベンジル) ジクロライド (III). トリ ス(3.5-ジメチルー1ーピラゾリル)メタンクロム (エチル) ジクロライド(III)、トリス(3、5-ジメチルー1ーピラゾリル) メタンクロムトリベンジル (111)、1、1、1-トリス(3、5-ジメチルー 1-ピラゾリル) エタンクロムトリクロライド (「「 I)、トリス(3,5-ジイソプロビル-1-ビラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド(III). トリス (3-イソプロビルー1-ピラゾリル) メタンクロムト リクロライド(III)、トリス(3-エチルー1-ピ ラゾリル) メタンクロムトリクロライド(I I I) . ト リス(3,5ージフェニルー1ーピラゾリル)メタンク ロムトリクロライド(III)、トリス(2ーピリジ ル) メタンクロムトリクロライド(III)、トリス (6-メチル-2-ピリジル) メタンクロムトリクロラ イド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンクロム トリクロライド(TTT) トリス(1ーイミダゾリ

ル)メタンクロムトリクロライド(III)、1,1,1 ートリス(ジズチルホスフィノメチル)エタンクロム トリクロライド(III)、1,1,1ートリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド (III)、1,1,1ートリス(ジエチルホスフィノ メチル)エダンクロムトリクロライド(III)等が挙 げられる。

【0022】これらのうち触媒活性の面から、一般式 (1)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子 としては、複素環基を持つ含窒素三座配位子類が好まし く用いられ、より好ましくはトリス (3-(4-トリ ル)-1-ピラブリル)メタン、トリス(3-フェニル -1-ピラゾリル)メタン、トリス(3,5-ジメチル -1-ピラゾリル) メタン、トリス (3-フェニル-5 ーメチルー1ーピラゾリル) メタン、トリス (3~(2 ーピリジル) -5-メチル…1-ピラゾリル) メタン、 トリス (3-(3-ピリジル) -5-メチル-1-ピラ ゾリル) メタン、トリス (3-(4-ピリジル) -5-メチルー1ーピラゾリル) メタンが用いられる。また。 Bとしてはハロゲン原子が好ましく用いられる。さらに 好ましい三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位し たクロム錯体としては、3-(4-トリル)-1-ピラ ゾリル) メタンクロムトリクロライド(| | | | |) . トリ ス(3-フェニル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリ クロライド(III)、トリス(3,5-ジメチルー1 - ピラゾリル) メタンクロムトリクロライド (II I)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ピラゾ リル) メタンクロムトリクロライド(III)、トリス (3-(2-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド(111), トリス (3-(3-ピリジル)-5-メチル-1-ピラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド(III)、トリス (3-(4-ビリジル)-5-メチル-1-ビラゾリ ル) メタンクロムトリクロライド(| | | |) 等が用いら ns.

[0023]本売駅において、上記の三脚駅機能を有する中性の多能配け下部位したプロム場体の合設は下部値したプロム場体の合設は上げる場合の会設は下さっていた(1986)等した。 25.108の(1986)等した。 25.108の(1986)等には、 25.108の(1986)等にある。 25.108の(1986)等にある。 25.108の(1986)等にある。 25.108の(1986)等に対して、 25.108の(1986)等に対しで、 25.108の(1986)等に対しで、 25.108の(1986)等に対しで、 25.108の(1986)等に対しで、 25.108の(1986)等に対して、 25.108の(1986)等に対して、 25.108の(1986)等に対しで、 25.108

ド(III)、トリス(アセトニトリル)クロムトリクロライド(III)等が挙げられる。

【0025】また、絹体が終反応は、一80℃から使用する反応溶解の沸点までの任悪の温度で行われ、許ましくは20~20℃である。反比溶解へ沸点以上の温度で排験長度を行う場合には、加圧下で行うことができる。反応時間は対に削膜されず、通常1分~46時間、好ましくは5分~24時間である。なお、反応勢わすべての條件は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい、また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

[0026] さらに別途合成法として、上記の方法により合成した三野運構造を有する中性の多重配位子が記したクロムハロゲン錯体を原料に、アルキルアドミノキサンや金属ヒドリド化合物を消媒中で反応させて、本発明の三野型構造を有する中性の多慮配位子が配位したクロム網体を今起してもよい。

【0027】多極配位子が配位したクロム結构は、通常 間体として洗貯するので、分別により反応制度から分離 できる。さら、必要に応じて、出売溶験を用いて洗浄 を行い、次いで乾燥してエチレンの三量化触線の構成成 分の一つであるフロム錯体が合成される。なお、洗取し ない場合は、溶媒面去、黄溶媒の添加あるいは冷却処理 等により洗膜をせることができる。

【0028】本売別においては、三規関権適を有する中 性の多距配位子が配位したプロム網体のうち、その多様 配位子が1 acialに配配したプロム網体のといる とが終ましい。多度配位子が1 acialに配位したプロ ム系構を用いることにより、ポリエナレンの開始 よろれる等の効果が認められる。ここで、多原配位子が facialに混乱したが耐たは、多原配位子により つの配配原が占有されたも配位八面体型網体の現代体の 一つである「化学報書・有機会概化学・基礎と応用・ 143百 (業等房) 】。即ち、多座配位子により3つの 配似序が占有された6配位八面体型網体において、多條 配位が、3つの配位座が遅いにシス位になるような配 電で配位しているととを意味さり、 【0029】本発明において使用されるアルキルアルミ ノキサンは特に限定されるものではないが、下記一般式 (4) および/または (5)

[0030]

[化7]

$$\begin{array}{c|c}
R^3 \\
Al -O \\
q
\end{array}$$
(4)

【化8】

$$\begin{array}{c}
R^{3} \\
AI - \begin{pmatrix}
AI - O \\
AI - O
\end{pmatrix}_{q-2} A \begin{pmatrix}
R^{3} \\
R^{3}
\end{pmatrix}$$
(5)

(ここで、昭は互いに関いても契全っていてもよく、水素原子、または技業数1~20の飲化水素基であり、
は2~60の整数である。)で美される、アルミニウムと酸素の結合を有するアルミニウムオモシ化合物である。一般式(4)および(5)において、R*は本年間でも異なっていてもよい。R*は、別えば、水素原子、またはメチル基、エプチル基ととかできる炭素数1~20の炭化水素基である。また、は2~60の整数である。用いられるアルキルアルミノキサンの使用量は、クロム指性・モルに対してアルミニウムが0.1~1000当量であり、解ましくは1~500当量であり、解ましくは1~500当量であり、解ましくは1~500当量であり、解ましくは1~500当量であり、解ましくは1~500当量であり、解ましくは1~500当量であり、解ましくは1~5000当量であり、解ましくは1~5000当量であり、解ましくは1~5000当量であり、解ましくは1~5000当量、より貯ましくは1~5000当量であり、留ましていてもないません。

【0031】本発明において使用されるアルキル基合有 化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記 一般式(6)

R, MX, (6)

(式中、pは0くp≤3であり、qは0≤q<3であっ て、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグ ネシウム、聖視、ポロンまたはアルミニウムを表し、R は炭素数1~10のアルキル基からなる容より選ばれる 相似1と表し、Xは水素原子、炭素数1~10のアル コキンド島、炭素数6~10のアリール基およびハロゲ ン原子からなる離より選ばれる1種以1と表す。)で示 された今念物が存むくのと「C挙呼られる。

[0032]上記一般式(6)において、炭素敷しへ1 のアルキル高は特に限定されるものではないが、例え ば、メチル基、エチル基、プロビル基、プチル基、シク ロペキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコ キシド基としては特に限定されるのではないが、例え ば、メトキシド基、エトキシド基、プトキシド基または フェノキシド基等が挙げられる。アリールをしては特 に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が 挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるもの ではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素 が挙げられる。

されており、これらの化合物も本発明に含まれる。 【0034】上記一般式(6)で示されるアルキル基含 有化合物としては 例えば メチルリチウム エチルリ チウム、プロビルリチウム、n-ブチルリチウム、se cープチルリチウム、tertープチルリチウム、ジエ チルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチル クロロマグネシウム、エチルブロモマグネシウム、ジメ チル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボ **ラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、ト** リエチルアルミニウム、トリーnープチルアルミニウ ム、トリイソブチルアルミニウム、トリー n ーヘキシル アルミニウム トリー n ーオクチルアルミニウム トリ シクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニ ウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルア ルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシ ド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキ シルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキ シクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチル アルミニウムプロミド、ジイソプチルアルミニウムクロ リド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチル アルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセス キクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチ ルアルミニウムジクロリド、イソプチルアルミニウムジ クロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さお よび活性の面から、トリアルキルアルミニウム化合物が 好ましく用いられ、さらに好ましくはトリメチルアルミ ニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアル ミニウム、トリーnープチルアルミニウム、トリーn-ヘキシルアルミニウムまたはトリーnーオクチルアルミ ニウムが用いられる。これらのアルキル基含有化合物は 単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用い ることも可能である。用いられるアルキル基含有化合物 の使用量は、クロム結体1モルに対して0.1~100 00当量であり、好ましくは3~3000当量、より好 ましくは5~2000当量である。

【0035】木原卵の三脚関構造を有する中性の多度処 位子が強型したフルる様化とアルキルアルミノキサンとア あるいは当該クロム衛体とアルキルアルミノキサンとア ルキル基合有化合物からなるエチレンの三葉化焼焼は、 密記のプロム衛体とアルキルアルミノキサン、おどび ルキル基合有化合物を原料に、溶媒中で接触させること により溶験できる。接触方法は特に制限されないが、エ ナレンの存在下に、これの原料を接触させるため鯉の溶 性が向上するため好ましい。

【0036】この触媒を測製する際のクロム錯体の濃度 は特に制限されないが、通常、溶媒11あたり0、00 1マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01 マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。0. 0.01マイクロモルより小さい触媒濃度では十分な活性 が得られず、逆に100ミリモルより大きい触媒濃度で は触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用い られる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキ サン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デ カン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロ ヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水 素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼ ン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジ クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類および塩化メチレ ン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩 素化炭化水素類が挙げられる。また、反応生成物、即 ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。こ れらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず。 二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、 エチレンの三量化反応時のクロム錯体濃度をコントロー ルする目的で、必要に応じて漁錦や発展しても差し支え かい.

【0037】また、前記のクロム錯体とアルキルアルミ ノキサン、あるいは当該クロム鉛体とアルキルアルミノ キサンとアルキル基含有化合物を接触させる際の温度は -100~250℃、好ましくは0~200℃である。 接触時間は特に制限されず、1分~24時間、好ましく は2分~2時間である。なお、接触時のすべての操作 は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、 源料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。 【0038】本発明のエチレンの三量化反応は、前記の クロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該ク ロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化 合物からなる頻媒とエチレンを接触させることにより行 うことができる。接触方法は特に制限されないが、例え ば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に、クロ ム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム 錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物 を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方 法、またはクロム錯体とアルキルアルミノキサン、ある いは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキ ル基含有化合物を前もって接触させた後、エチレンと接 触させて三量化反応を行う方法が採られる。また、これ らの混合順序は特に制限されない。なお、エチレンの存 在下に、クロム錯休とアルキルアルミノキサン あるい は当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル 基含有化合物を接触させて触媒を測髪する際の反応容器 中のエチレン分圧は0.00001~10000kg/ cm2であり、好ましくはO. 1~3000kg/cm2 であり、特に好ましくは1~2000kg/cm²の範囲である。

【0039】本売明におけるエチレンの三量化灰形の温度は、100~500でであるが、貯ましくは0~300である。及配圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、温常、絶対圧で0.01~3000kg/cm²である。また、反応時間は、5秒~6時間である。また、工チレンは、前辺の圧力を保っように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前辺上力で対入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンは、反応不活性なガス、例えば、翌素、アルゴン、ヘリクム等が含まれていても何を差しまえない、なち、エチレン三量化反応のすべての機作は、空気と水が全避けて行っことが領ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておることが領ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておることが領ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておることが領ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておることが領ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておることが領ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておることが領ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておることが領ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておることが増ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておることが増ましい。

【0040】木架明に計けるエチレンの三量化定成は、 目分式、半回分式、連続式のいずれても実施できる。エ チレンの三量化定成時で後、反応液に、例えば、水、ア ルコール、木敷化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加し 採は公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリホ 溶液による抽出等で除去できる。生成した1ーへキセン は、火知の抽出を次需常により戻び減より分割し、 は、大型の抽出を次需常により次に減より分割し、 また、副生するボリエナレンは、反応後出口で公知 の違ん分解法や1ーへキセンを蒸削分離する脚の強冷と レケ州輸送することができる。

[0041]

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に 説明するが、これらの実施例は本発明の頻要を示すもの で、本発明はこれらの実施例に限定されるものではな い。

【0042】I R測定: I Rは、島津製作所製 赤外分 光光度計 (FTIR-8100) を用いて、ヌジョール 注で測定した。

【0043】ガスクロマトグラフィーによる分析:反応 赤叶に含まれる解素数4~8のよ此熱の定量は、反比 イエンス製 TC-1のカラムを装着した鳥津製作所製 ガスクロマトグラフ(GC-14A)を用いて分析し た、分析条件は、要素キャリアを用い、インジェクショ ン温度280℃、 梅出路温度280℃に認定し、内部標 準としてローヘップシを用いた。分析は、このガスクロ マトグラフに反応落を1・241社入した後、カラムの 温度40℃から250℃まで昇温することにより行った。

【0044】また、炭素教10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途田恵したGLサイエンス製TC…1のカラムを装着した協津製作所製 ガスクロマトグラフ(GC-14A)を用いて分析した。分析条件は、翌素キャリアを用い、インジェクション治康第300

℃、検出器温度300℃に設定し、内部標準としてn-ヘアタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに 反応液を1.4µ1注入した後、カラムの温度を50℃ から300℃まで昇温することにより行った。

【0045】気体中に含まれる生成物は、クロムバック 製 A1₂O₃ / KC1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC−9A) を用いて分析し

た。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクショ ン温度200℃、検出器温度200℃およびカラム温度 120℃設定し、絶対検量検法を用いた、分析は、こ のガスクロマトグランに回収した気体を0、2m1注入 することにより行った。

【0046】参考例1

内容積 10 m に のシュレン 管に、 J 、 A m e r 、 C h e m 、 S o c . , 9 2 , 5 1 1 8 (1970) に記載 の方法で金成した三脚型構造を有するトリス (3, 5 - ジメゲルー 1 七ラグリル) メタン 1 2 6 m g 、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリクロライド (11 1) 1 4 3 m g 、テトラヒドロフラン 20 m 1 を加え、登業労闘気下で 1 2 時間保井した、生成した結晶を 3別 し、トリス (3, 5 - ジメゲルー 1 - 七ラグリル フロムトリクロライド (11 1) を得た (1R (メジョール): 15 6 5 c m ・1) 。以下、この紹体を媒体 A と称する。

【0047】参考例2

内容積 10 0 m 1のシェレンク管に、J. Amer. C か em. Soc. . . 92、5 118 (1970) に記録 の方法で合成した三脚型構造を有するトリス (3 - フェ ニルー5 - メナルー 1 ーピラゾリルノメクン 34 6 m 家、トリス (7 トラトラトロトロック) クロムトリフィー (1111) 255 m g、チトラトドロフラン5 m 1 とトルエン 20 m l を加え、選挙別開気下で 2 4時間 95 でで費料した、生成した結局を 3 列し、トリス (3 - フェニル・5 - メチルー 1 ーピラゾリル)メタンクロムトリクロライド (1111) を得た、111 (1 R (K Br) 1 5 66 c m 1)、以下、この部体を結体 B と称する。

【0048】比較例1

温販計ましび保持表置を備えた内容係 3 0 0 m l のステ レンス製師民政院等は、常ま下で、参写例 l であした た結体人を1 . 4 m g と乾燥したトルエン 6 0 m l を入 れ、混合維拝した、撹拌塩度を 1 0 0 0 r p m に請整 後、0 . 3 3 4 m m o l / l n トリー n ー オラチルアル ミニウム/トルエン溶液 3 . 2 m l を等人し、混合機材 を3 0 分行った。

【0049】反応答器を80℃に加熱し、反応容器内の 圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹 を込み、エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記 圧力を維持するようにエチレンガスを導入し続け、これ らの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失法させて反応を停止した。

【0050】反応容器を室温まで冷却し、次いで配圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガ スクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および 結果を表1、表2に示す。

【0051】実施例1~3

温度計もよび発祥装置を備えた内容積300mlのステ ンレス製剤圧反応容器に、望然下で、表1に示した所定 星の錯体(多等例1で合成した錯体A)。更後したトル エン60ml、メチルアルミノキサンもしくはメチルア ルミノキサンとアルキル基合有化合物を入れ、30分間 混合解射1た

【9052】次いで、反応容易を80℃に加熱し、提昇 運度を1000rpmに開建性、反応容器内の圧力を4 0kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、 エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維 持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状 態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を 置素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止

【0053】反応容器を窓温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および 結果を表1、表2に示す。

【0054】炭焼例4~7 温度計および物拌等緩を備えた内容積300mlのステ ンレス製用圧反反容器に、反比容器内のエチレン分圧が 30kg/cmlとなるようにエチレンを改き込み、提 排を行った。表1に示した防定量の錯体(参考例1と参 考例2で合成した結体Aまたは錯休B)、乾燥したサ エン60ml、およびメチルアルミノキサン、もしくは メチルアルミノキサンとアルキル基各有化合物を選案で 圧入し、30分配面合併料した。

【0055】次いで、反応容器を80でに加熱し、撹拌 速度を1000rpmに調整後、エチレン分圧を40k g/cmにしてエチレンの三量化反応を開始した。以 後、前記圧力を指針するようにエチレンを導入し続け、 これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なっ た。その後、反応容器中に水を選素で圧入することによ り触髪を失活させて反応を停止した。

【0056】反応容器を室温まで冷却し、次いて脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および 結果を表1、表2に示す。

【0057】 【表1】

	/3量化反応の仕込み組成	
	アルキルアルミノキサン(*1) (AI/Crモル比)	アルキル基合有化合物(*2) (AI/Crモル比)
比較例1	なし	360(+3)
実施例1	180(+5)	180(+4)
実施例2	360(+6)	なし
実施例3	180(+5)	なし
実施例4	360(+6)	なし
実施例5	180(+5)	180(+4)
旁航例6	360(+6)	なし
李6/207		

【表2】

実験番号	1-0	1ーヘキセン原性 オリアノ生成		オリゴマー分車 [et3]			α-純度(+1)
	[kg/g-Cr/h]	i[g/l-触媒溶液/h]	(MCS)	G4	CB	S F	(vrt%)
比較例1	11.4	26.3	(0.1	0.1	77.2	22.7	89.8
実施例1	20.7	51.4	1.2	0.3	67,2	12.5	99.9
大部例2	24.5	61,2	21	0.3	92.3	7.4	88.9
実施例3	18.6	46,2	2.1	02	94.4	5.4	99.9
素施例4	33.5	1723	<0.1	0.3	93.0	6.7	99.6
海海例5	29.9	1 59,0	0.9	0.3	87.5	12.2	88.9
来的例例	40.1	1 99,6	1.5	0.1	99,0	0.3	89.5
	33	1 822			96.6	2.6	99.7

【発明の効果】本発明によれば、三脚型構造を有する中 性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミ ノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノ キサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量

化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを 用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘ キセンを製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA06 RA27A RA27B BC16A BC16B BC58A BC58B BE01A BEO5A BEO5B BE13B BE21A

BE22A BE25A BE35A BE37B BE38B BE40A BE45A BE46B

BE48A CB47 4H006 AA02 AC21 BA09 BA14 BA44 BA47 BA63 BA81

4H039 CA19 CL19